

2.4. La température thermodynamique.

Sommaire.

1. Révision de la théorie de Carnot.
2. Le principe de Carnot et les transformations monothermes.
3. Rendement d'un cycle de Carnot.
4. Température thermodynamique.

Résumé

Annexe 1. Le raisonnement de Clausius.

Annexe 2. Equivalence des énoncés du principe d'impossibilité.

Annexe 3. Etablissement de l'échelle de température thermodynamique.

Annexe 4. Coïncidence de l'échelle thermodynamique et de l'échelle des gaz parfaits.

1. Révision de la théorie de Carnot.

Carnot avait montré que le rendement d'un cycle fonctionnant entre une source chaude et une source froide ne pouvait excéder une certaine limite, obtenue dans le cas d'un cycle réversible et dépendant uniquement des deux températures. Rappelons que le rendement r d'un cycle ditherme est le travail W fourni par le système au cours du cycle rapporté à la quantité de chaleur Q_{chaud} fournie par la source chaude.

$$r = W/Q_{\text{chaud}}$$

La démonstration du théorème de Carnot s'appuyait sur l'impossibilité du mouvement perpétuel exprimé sous la forme suivante: si au bout d'un cycle les deux sources sont revenues au même état initial (bilans d'échanges caloriques nuls), alors le système ne saurait fournir du travail. Pour sa démonstration, Carnot imaginait deux machines réversibles couplées, l'une fonctionnant dans le sens direct (motrice), l'autre dans le sens inverse (recevant du travail). Leur couplage était réalisé de telle sorte que la quantité de chaleur échangée avec la source chaude au cours d'un cycle soit nulle. A l'époque de Carnot, on pensait que la chaleur était un fluide indestructible qui était transféré au cours d'un cycle réversible depuis la source chaude vers la source froide. Cela impliquait que la quantité de chaleur échangée avec la source froide soit égale à celle échangée avec la source chaude: donc si l'une était nulle, l'autre aussi, un tel cycle étant dit atherme.

Or, la découverte du principe d'équivalence semblait ruiner la démonstration de Carnot. Pourtant, beaucoup de physiciens avaient la conviction de la pertinence du résultat de Carnot sur le rendement maximum. Pour conserver la valeur démonstrative du raisonnement de Carnot, il fallait donc reprendre l'énoncé d'un principe supérieur d'impossibilité du mouvement perpétuel. Parmi les savants qui s'attelèrent à cette tâche, l'histoire retiendra les noms de l'Allemand Rudolph Clausius et de l'Anglais William Thomson, dont les travaux des années 1850 vont conduire à un renouvellement théorique fondamental de la thermodynamique.

Dans son mémoire de mars 1850 (mémoire I de la traduction française de Folie 1868), Clausius affirme que le principe établi par Carnot a été suffisamment vérifié pour qu'on ne le rejette pas parce qu'il a été édifié sur l'idée fausse de la conservation de la chaleur. Il avoue lui-même (p.18 n.1) que l'ouvrage étant devenu introuvable, il ne le connaît que par les travaux de Clapeyron et de Thomson. Clausius est convaincu que dans une machine thermique une partie de la chaleur prélevée à la source chaude ne se transmet pas à la source froide mais au contraire que sa consommation est nécessaire pour produire du travail. La situation est renversée lorsque la machine fonctionne en cycle inverse: le travail qu'elle reçoit de l'environnement se transforme en chaleur. Il propose alors l'énoncé suivant (p.22)

"Dans tous les cas où la chaleur produit du travail, une quantité de chaleur proportionnelle au travail produit se trouve consommée, et que réciproquement la même quantité de chaleur peut être produite par la consommation de cette même quantité de travail."

Clausius présente alors son raisonnement (p.54). En combinant deux machines fonctionnant l'une en direct l'autre en inverse et en les couplant de façon à ce que le travail reçu dans le fonctionnement inverse compense celui fourni lors du fonctionnement moteur, on obtient un cycle de la machine couplée avec un bilan d'échange de travail nul mais avec une plus grande quantité de chaleur qui passe de la source froide vers la source chaude. C'est une conséquence du principe d'équivalence.

La présentation de Clausius dans ce mémoire reste assez intuitive et manque d'une démonstration, mais on comprend que son idée forte est que la chaleur ne peut passer directement d'un corps froid à un corps chaud *"sans dépenser de force et sans produire aucune modification"* (p.54).

En 1854, dans un nouveau mémoire (mémoire IV de la traduction française de Folie 1868), Clausius énonce plus clairement sa proposition (p.138): *"Il ne peut jamais passer de chaleur d'un corps froid à un corps plus chaud à moins qu'il ne se présente en même temps une autre modification qui dépende de la première"*. Il s'agit d'un axiome: on le démontre pas, mais il est basé sur l'expérience qui montre en effet que (p.139) *"la chaleur montre partout une tendance à équilibrer les différences de température existantes"*.

Clausius fait de cet axiome un second principe qui, conjugué avec le premier principe (celui de l'équivalence) permet de conserver le résultat principal de Carnot. On présente en Annexe 1 une démonstration par application de ces deux principes de ce qu'on peut appeler le théorème de Carnot, ou théorème du rendement maximum.

Un énoncé du principe d'impossibilité fut proposé un an après Clausius par William Thomson dans son mémoire de 1851 (traduit en français dans le *Journal des Mathématiques Pures et Appliquées* vol.20 de 1850-1853). Voici son énoncé tel qu'il apparaît dans la traduction française de son mémoire le (*Journal des Mathématiques Pures et Appliquées* 1852 p.214)).

"Il est impossible, au moyen d'agents matériels inanimés, de tirer aucun effet mécanique d'une substance quelconque, en abaissant sa température au-dessous de la température des corps qui sont le plus froids, parmi tous ceux qui environnent cette substance."

Et il précise dans une note que *"si on contestait la vérité de cet axiome, il faudrait admettre qu'il est possible de construire une machine auto-motrice produisant un effet mécanique au moyen du refroidissement successif de la terre et de la mer (...)"*.

Thomson imagine alors un couplage de deux machines parfaites ($\Leftrightarrow$ fonctionnant en réversible) de façon à ce que la chaleur fournie à la source froide au cours du cycle direct soit compensée par celle reçue de la même source en cycle inverse. Par application du principe d'équivalence, il en résulte que si les deux machines ont des rendements différents, alors la machine couplée produit du travail, ce qui contredirait son axiome. Nous avons là exactement la même démonstration de Carnot, à ceci près que Carnot que la chaleur fournie à la source froide était égale à celle prélevée à la source chaude.

Plus tard, on donnera à l'axiome de Thomson une forme plus simple: un cycle monotherme ne peut pas être moteur. Thomson affirme avoir donné sa démonstration avant d'avoir pris connaissance de celle de Clausius sans pour autant lui dénier son antériorité. Il ajoute (p.216) que leurs deux axiomes *"quoique différents dans la forme sont au demeurant la conséquence l'un de l'autre"*. Il ne donne pas la démonstration de l'équivalence des deux énoncés qui, quoique facile, mérite d'être exposée (Annexe 2).

En fait, on peut résumer après coup les conclusions issues de réflexions qui n'avaient rien de facile. Trois grandeurs décrivent un cycle d'une machine thermique fonctionnant entre deux températures données: la chaleur Q_{chaud} prélevée à la source froide, la chaleur Q_{froid} cédée à la source froide, le travail W fourni par la machine.

- pour Carnot, il y a la relation

$$Q_{\text{froid}} = Q_{\text{chaud}} \text{ (conservativité de la chaleur)}$$

- pour Clausius et Thomson, il y a la relation

$$J Q_{\text{chaud}} = W + J Q_{\text{froid}} \text{ (équivalence; } J = \text{équivalent mécanique de la chaleur)}$$

Dans les deux cas, il veulent démontrer la relation valable pour un cycle réversible

$$W/Q_{\text{chaud}} = r$$

Chacun des trois physiciens imagine un couplage de deux machines réversibles, l'une motrice, l'autre inverse, qui annihile l'une des trois grandeurs caractéristiques: Q_{chaud} pour Carnot, W pour Clausius, Q_{froid} pour Thomson. Partant chacun d'un axiome différent

- | | | | |
|------------------|------------------------|---------------|--|
| - pour Carnot: | $Q_{\text{chaud}} = 0$ | $\Rightarrow$ | $Q_{\text{froid}} = 0$ et $W \leq 0$ |
| - pour Clausius: | $W = 0$ | $\Rightarrow$ | $Q_{\text{chaud}} \geq 0$ et $Q_{\text{froid}} \geq 0$ |
| - pour Thomson | $Q_{\text{froid}} = 0$ | $\Rightarrow$ | $Q_{\text{chaud}} = 0$ et $W \leq 0$ |

il ne leur reste plus qu'à faire une démonstration par l'absurde en supposant que les rendements des deux machines réversibles sont différents et constatant la violation de leur axiome de départ.

Bien entendu, le principe d'équivalence détruit l'axiome de départ de Carnot tandis que les deux axiomes de Clausius et de Thomson sont équivalents. Mais la similarité des trois démarches repose sur une logique qu'on n'identifie pas au premier abord. Le principe de départ qui est la conservativité de la chaleur pour Carnot ou le principe d'équivalence pour Clausius et Thomson est une relation linéaire entre les trois grandeurs Q_{chaud} , Q_{froid} , W . Le théorème du rendement maximum qu'on veut démontrer constitue une seconde relation linéaire entre ces trois grandeurs. Cela signifie que dans tous les cas, ces trois grandeurs sont proportionnelles entre elles, propriété qui n'est pas respectée si on fait l'hypothèse qu'un rendement est supérieur à l'autre, ce qui entraîne le non respect de l'axiome d'impossibilité postulé.

2. Le principe de Carnot et les transformations monothermes.

En résumé, Carnot avait démontré le théorème du rendement maximum en se basant sur un principe affirmant qu'un cycle ne pouvait être moteur s'il ramenait les deux sources thermiques à leur état initial. Autrement dit, même si Carnot ne le formulait pas ainsi, son principe revenait à dire qu'un cycle atherme ne peut être moteur. Il partait de l'idée que si une source revenait à son état initial, il en était de même pour l'autre, puisque la chaleur supposée indestructible passait intégralement d'une source à l'autre. Mais avec le principe d'équivalence adopté après Carnot, il ne pouvait plus en être de même. C'est pourquoi Thomson a substitué au principe d'impossibilité invoqué par Carnot un nouveau principe d'impossibilité énonçant qu'un cycle monotherme (et non plus atherme) ne pouvait être moteur. Avec ce principe renouvelé, ou celui équivalent de Clausius, on pouvait reprendre quasiment intégralement la démonstration de Carnot.

On conviendra d'appeler **Principe de Carnot** l'énoncé suivant

Un cycle monotherme ne peut pas être moteur.

Remarquons qu'un cycle atherme ne saurait lui non plus être moteur, comme simple conséquence du principe d'équivalence: si les échanges de chaleur sont nuls dans un cycle, les échanges de travail le sont aussi.

Voyons maintenant quelques propriétés des cycles monothermes et adoptons la notation algébrique pour les échanges énergétiques: on compte positivement un travail reçu ou une chaleur reçue par le système et négativement si c'est le système qui fournit du travail ou de la chaleur. On peut aussi conserver l'expression travail reçu (ou chaleur reçue) dans son sens algébrique: positif s'il s'agit effectivement d'une énergie reçue, négatif si c'est le système qui le fournit. Cette convention signifie qu'un échange est positif s'il contribue à augmenter l'énergie interne du système, négatif dans le cas contraire. De plus, les échanges de chaleur et de travail relevant de quantités de même nature, on peut les exprimer avec des unités siilaires, quelles qu'elles soient (calories, kilogrammètres, etc), ce qui revient à prendre l'équivalent mécanique de la chaleur égal à l'unité.

Dans ces conditions, soit W et Q les échanges respectifs de travail et de chaleur au cours d'un cycle. Pour un cycle monotherme quelconque, l'application des principes de Carnot et d'équivalence donne

$$W \geq 0 \quad \text{et} \quad Q \leq 0$$

S'il s'agit d'un cycle monotherme réversible, le cycle inverse est monotherme lui aussi, conduisant à

$$-W \geq 0 \quad \Rightarrow \quad W = 0 \quad \text{et} \quad Q = 0$$

Pour un cycle monotherme réversible, le bilan des échanges de travail et de chaleur sont nuls.

Considérons alors une transformation monotherme (T) d'un système qui le fait passer d'un état d'équilibre 1 à un état d'équilibre 2. Les échanges de travail et de chaleur sont respectivement W_{12} et Q_{12} . L'énergie interne étant une grandeur d'état, la variation de celle-ci entre les deux états est

$$\Delta U_{12} = W_{12} + Q_{12}$$

Considérons une autre transformation monotherme (T') à même température que la première faisant revenir le système de l'état 2 à l'état 1 avec les échanges respectifs W'_{21} et Q'_{21} . Le chemin retour "21" n'est pas forcément l'inverse du chemin aller "12". On a

$$\Delta U'_{21} = W'_{21} + Q'_{21}$$

et puisque l'énergie interne est une grandeur d'état (principe d'équivalence), on a évidemment

$$\Delta U'_{21} = -\Delta U_{12}$$

La transformation (T) + (T') constitue un cycle monotherme où le travail reçu est $W = W_{12} + W'_{21}$ et la chaleur reçue $Q = Q_{12} + Q'_{21}$. L'application du principe de Carnot donne (travail non moteur, donc positif d'après notre convention)

$$W_{12} + W'_{21} \geq 0 \quad \text{et} \quad Q_{12} + Q'_{21} \leq 0$$

Au cours du cycle, le système, en bilan, reçoit du travail de l'extérieur et cède de la chaleur à l'extérieur. On a l'égalité dans le cas réversible et l'inégalité stricte dans le cas irréversible.

Les transformations monothermes les plus typiques sont des celles qui se déroulent à l'air libre, donc à la température ambiante. C'était le cas des fameuses expériences de Joule (décrites dans le chapitre 2.2) dans lesquelles le mouvement des palettes chauffait l'eau d'un récipient. Au passage, cet exemple nous montre que "monotherme" et "isotherme" ne sont pas des termes synonymes: nous savons que le frottement chauffe les corps qui dégagent alors de la chaleur vers l'air ambiant. Même une transformation monotherme réversible peut faire augmenter la température du corps qui la subit.

3. Rendement d'un cycle de Carnot.

Considérons une machine fonctionnant entre deux sources de chaleur de températures respectives t_{chaud} et t_{froid} avec $t_{\text{chaud}} > t_{\text{froid}}$. Il est donc démontré, en utilisant le principe approprié d'impossibilité du mouvement perpétuel, que le rendement d'une telle machine a une limite supérieure qui est une fonction universelle des deux températures chaude et froide, soit $r(t_{\text{chaud}}, t_{\text{froid}})$. Donc si Q_{chaud} est la quantité de chaleur empruntée à la source chaude et W le travail fourni par la machine, on a

$$W / Q_{\text{chaud}} \leq r(t_{\text{chaud}}, t_{\text{froid}})$$

l'égalité étant obtenue dans le cas d'une machine idéale fonctionnant en cycle de Carnot:

$$W / Q_{\text{chaud}} = r(t_{\text{chaud}}, t_{\text{froid}})$$

Ce résultat constitue le **théorème de Carnot**.

Or, dans le cas d'un cycle de Carnot, la chaleur évacuée par la machine est entièrement cédée à la source froide, soit Q_{froid} (on reprend ici les conventions arithmétiques: les quantités Q_{chaud} , Q_{froid} , W sont positives dans le cas d'un cycle de moteur, négatives dans le cas d'un cycle inverse). Le principe d'équivalence permet alors d'écrire

$$W = Q_{\text{chaud}} - Q_{\text{froid}}$$

et de reformuler l'expression du rendement limite

$$(1) \quad r(t_{\text{chaud}}, t_{\text{froid}}) = (Q_{\text{chaud}} - Q_{\text{froid}}) / Q_{\text{chaud}} = 1 - Q_{\text{froid}} / Q_{\text{chaud}}$$

Cette relation montre que le rendement d'un cycle de Carnot est directement lié au rapport de la chaleur empruntée à la source chaude à la chaleur cédée à la source froide. Ce rapport est une fonction universelle des deux températures t_{chaud} et t_{froid} . Lorsqu'on parle de températures, on sous-entend des éléments de l'ensemble ordonné des températures qui ne sont pas des nombres mais des états thermiques. Mais si on veut raisonner sur des nombres, il faut exprimer les températures dans une échelle de température. Et bien entendu, l'expression numérique du rendement est dépendante de l'échelle utilisée. Et l'échelle utilisée est construite sur la loi de dilatation thermique de l'agent thermométrique. La plus universelle que nous avons rencontrée jusqu'à présent est celle des gaz parfaits.

4. Température thermodynamique.

Dans un article publié en 1848, William Thomson pose la question de savoir s'il existe un principe permettant de construire une échelle absolue de température, indépendante des propriétés de tel ou tel agent thermométrique (air, eau, etc). Il estime que la relation établie par Carnot permet de répondre par l'affirmative. Puisque pour un cycle fonctionnant idéalement le rendement ne dépend que des températures extrêmes, cela veut dire qu'il y a un lien entre l'écart de température et le travail produit (pour un apport unitaire de chaleur).

On remarque que dans cet article de 1848, Thomson ne s'étend pas sur le doute sérieux qui menaçait la démonstration de Carnot parce qu'il utilisait le principe reconnu faux de la conservation de la chaleur. Thomson et Clausius s'en occuperont dans les années suivantes comme on l'a vu plus haut. En réalité, Thomson était déjà convaincu de la justesse de la loi du rendement maximum, s'appuyant entre autre sur l'immense base de données rassemblée par Regnault sur les propriétés de nombreux corps.

Partons de la relation (1), obtenue par application des deux principes d'équivalence et de Carnot (sous la forme donnée par Thomson ou Clausius). Elle suggère une loi de température basée sur les rapports de quantités de chaleur telle que

$$(2) \quad T_{\text{froid}} / T_{\text{chaud}} = Q_{\text{froid}} / Q_{\text{chaud}}$$

En réécrivant la relation (1) sous la forme équivalente

$$f(t_{\text{chaud}}, t_{\text{froid}}) = Q_{\text{chaud}} / Q_{\text{froid}} \quad \text{avec} \quad f(t_{\text{chaud}}, t_{\text{froid}}) = 1 - r(t_{\text{chaud}}, t_{\text{froid}})$$

on fait apparaître le rapport $Q_{\text{chaud}}/Q_{\text{froid}}$ sous forme d'une fonction universelle $f(t_{\text{chaud}}, t_{\text{froid}})$. En choisissant une température arbitraire de référence t_0 , on forme la fonction $F(t) = f(t, t_0)$ qui constitue donc une échelle de température basée uniquement sur des quantités de chaleur indépendamment de la substance caloporteuse.

Après quelques précisions sur les définitions des fonctions r et f pour les rendre symétriques par rapport à leurs deux variables on démontre que la fonction $F(t)$ est croissante sur l'ensemble des températures (Annexe 3). On peut donc la prendre comme échelle thermométrique. Une telle échelle est une échelle thermodynamique. Les températures y sont données comme résultant d'un rapport de quantités de chaleur. Elles apparaissent donc elles-mêmes comme des quantités, et on peut parler d'une température double ou triple d'une autre. La forme générique d'une température thermodynamique est

$$T(t) = T_0 f(t, t_0)$$

Pour former une température thermodynamique particulière, il faut donc décider d'une température particulière de référence t_0 et décider de la valeur T_0 de T pour cette température de référence. La convention retenue est de prendre pour température celle de la glace fondante sous la pression atmosphérique et pour T_0 la valeur pour cette température dans l'échelle des gaz parfaits, proche de 273. Or, il se trouve que l'échelle thermodynamique ainsi définie coïncide pour toute température avec l'échelle des gaz parfaits. On démontre ce résultat remarquable dans l'Annexe 4.

Résumé.

1. Carnot avait démontré sa loi du rendement maximum d'une machine thermique à partir d'un principe d'impossibilité du mouvement perpétuel reconnu ultérieurement comme incorrect car contradictoire avec le principe d'équivalence chaleur / travail. Clausius (1850) et Thomson (1851) ont validé la conclusion de Carnot au prix d'une modification naturelle du principe d'impossibilité.

2. Les transformations monothermes sont celles où le corps n'est en contact qu'avec une seule source thermique. Par exemple lorsque le corps reste à l'air libre. Une transformation monotherme n'est pas forcément isotherme.

3. Par application du principe d'équivalence, le rendement limite d'un cycle diatherme apparaît comme une fonction du rapport de la chaleur prélevée à la source chaude à la chaleur cédée à la source froide.

4. Dans l'échelle de température thermodynamique proposée par Thomson, les températures sont définies par des rapports de quantités de chaleur et sont de ce fait des quantités qui peuvent être des multiples l'une de l'autre.

Annexe 1. Le raisonnement de Clausius.

On considère deux machines réversibles (M) et (M') fonctionnant entre les températures t_{chaud} et t_{froid} . Leurs caractéristiques pour un cycle sont respectivement $(Q_{\text{chaud}}, Q_{\text{froid}}, W)$ et $(Q'_{\text{chaud}}, Q'_{\text{froid}}, W')$. On suppose que le rendement r de la première est inférieur à celui r' de la seconde. Cette hypothèse s'écrit

$$r < r' \Rightarrow Q_{\text{chaud}}/W < Q'_{\text{chaud}}/W' \Rightarrow (1) \quad Q_{\text{chaud}} / Q'_{\text{chaud}} < W/W'$$

On imagine une machine résultant du couplage de m machines (M) fonctionnant en régime direct (moteur) et m' machines (M') fonctionnant en régime inverse. Les caractéristiques d'un cycle de cette machine couplée, elle-même réversible, sont donc

$$\begin{aligned} | Q_c &= m Q_{\text{chaud}} - m' Q'_{\text{chaud}} \\ | Q_f &= m Q_{\text{froid}} - m' Q'_{\text{froid}} \\ | W_{\text{coup}} &= m W - m' W' \end{aligned}$$

On les couple de telle façon que le travail produit par la machine motrice (M) soit exactement compensé par le travail reçu par la machine (M'), soit

$$W_{\text{coup}} = 0 \Rightarrow W/W' = m'/m$$

soit(d'après (1))

$$Q_{\text{chaud}} / Q'_{\text{chaud}} < m'/m \Rightarrow m Q_{\text{chaud}} - m' Q'_{\text{chaud}} < 0 \Rightarrow Q_c < 0$$

Or, le principe d'équivalence donne $Q_c = W_{\text{coup}} + Q_f$, donc ici $Q_c = Q_f$. Les deux quantités de chaleur Q_f et Q_c sont égales et négatives, ce qui signifie d'après leur définition que $|Q_f|$ a été cédée au système par la source froide et $|Q_c| = |Q_f|$ a été cédée par le système à la source chaude.

On est donc dans une situation où une même quantité de chaleur a été transmise par le système durant un cycle de la source froide à la source chaude avec un bilan de travail nul. C'est contraire au principe proposé par Clausius: donc, raisonnement par l'absurde, l'hypothèse $r < r'$ est fausse. En inversant les rôles les deux machines, on peut démontrer de la même façon que l'hypothèse $r' < r$ est fausse. On arrive donc à la conclusion que les rendements des deux machines réversibles sont égaux.

Annexe 2. Equivalence des énoncés du principe d'impossibilité.

Dès 1850 et 1851, les physiciens Clausius et Thomson proposèrent chacun un énoncé du principe d'impossibilité du mouvement perpétuel. Celui de Thomson est généralement appelé "énoncé de Kelvin" bien qu'à cette époque Thomson n'avait pas encore été anobli pour devenir Lord Kelvin ... Voici sous forme résumée ces deux énoncés:

- Enoncé de Clausius: La chaleur ne peut passer spontanément d'une source froide à une source chaude.
- Enoncé de Kelvin: un cycle monotherme ne peut être moteur.

L'enjeu scientifique de ces énoncés est lié au théorème de Carnot démontré par celui-ci en 1824 à partir de l'hypothèse de la conservativité de la chaleur. Ce théorème stipulait qu'une machine pouvait fournir un travail W à la condition qu'elle soit en contact avec deux sources thermiques à des températures différentes, recevant une quantité de chaleur Q de la source chaude et la transférant intégralement à la source froide. Dans ces conditions, Carnot démontrait qu'il existait un rendement W/Q maximum obtenu dans des conditions idéales de fonctionnement. Sa démonstration reposait sur une expérience de pensée faisant intervenir un couplage entre deux machines, l'une fonctionnant en cycle direct, l'autre en cycle inverse. Le couplage étant réalisé de telle façon que le bilan d'échange de chaleur avec la source chaude étant nul, il s'ensuivait selon Carnot que le bilan de chaleur avec la source froide était nul lui aussi. Le principe d'impossibilité invoqué par Carnot était que si les deux sources étaient revenues à leur état initial, alors il ne pouvait y avoir de production de travail: sinon, en répétant autant de fois qu'on le souhaitait le cycle de la machine couplée, on pouvait obtenir autant de travail qu'on le souhaitait sans aucune dépense de charbon ou autre moyen de créer de la chaleur.

Or, après les travaux de Mayer et Joule dans les années 1840, et l'adoption consensuelle du principe d'équivalence chaleur / travail, il fallait admettre que le principe d'impossibilité invoqué par Carnot était faux: une partie de la chaleur fournie par la source chaude était consommée en travail produit, une partie plus petite était transférée à la source froide. En quelque sorte, le principe d'équivalence ruinait la démonstration de Carnot.

Pourtant, des physiciens et non des moindres étaient convaincus que le résultat de Carnot sur le rendement maximum traduisait une régularité de la nature et qu'on devait pouvoir le démontrer par un principe d'impossibilité en rectifiant celui de Carnot. C'est ce que firent Clausius et Thomson. Les principes qu'ils proposèrent chacun de leur côté permirent, couplés au principe d'équivalence, de d'assurer une démonstration au théorème de Carnot. Ceci étant, il restait à démontrer que les deux propositions de Clausius et Thomson/Kelvin étaient équivalentes.

Pour démontrer l'équivalence de ces deux énoncés, on dispose du principe d'équivalence qui peut se formaliser ainsi (en prenant l'équivalent chaleur/travail égal à l'unité): au cours d'un cycle, le travail W produit par le système est égal à la chaleur Q qu'il a reçue: $W = Q$.

On dispose aussi de l'existence théorique d'un cycle de Carnot: en fonctionnement direct, il reçoit une quantité de chaleur Q_{chaud} d'une source chaude, fournit un travail W et restitue une quantité de chaleur Q_{froid} à une source froide. En fonctionnement inverse, les échanges sont les mêmes en valeur absolue, mais changées de signes. On peut toujours régler un système de Carnot de façon à ce que l'un des trois termes Q_{chaud} , Q_{froid} , W ait une valeur donnée, les deux autres étant soumis à la relation $Q_{\text{chaud}} = W + Q_{\text{froid}}$.

Le mode de raisonnement qui suit peut être schématisé de la façon suivante

Clausius faux $\Rightarrow$ Kelvin faux donc Kelvin $\Rightarrow$ Clausius

Kelvin faux $\Rightarrow$ Clausius faux donc Clausius $\Rightarrow$ Kelvin

D'où Clausius $\Leftrightarrow$ Kelvin.

1. Supposons que Clausius soit faux. Cela signifie qu'il existe un système (S) en contact avec une source froide et une source chaude. Il reçoit la quantité de chaleur Q de la source froide et la transmet intégralement à la source chaude au cours d'un cycle. Il reçoit donc en bilan une quantité de chaleur nulle ($Q-Q$) et n'échange aucun travail en vertu du principe d'équivalence: $W + Q = 0 \Rightarrow W=0$. Connectons le système (S) à un système de Carnot (C) fonctionnant entre les deux mêmes sources thermiques en cycle direct avec $Q_{\text{froid}} = Q$ et production du travail $W_C = Q_{\text{chaud}} - Q_{\text{froid}}$. Le bilan des échanges lors d'un cycle de la machine (S+C) est donc

- source froide: échange thermique nul;
- source chaude: prélèvement de la quantité de chaleur $W_C = Q_{\text{chaud}} - Q$;
- travail produit: W_C .

Le système (S+C) est donc un système monotherme qui produit du travail. Donc Kelvin est faux. Autrement dit: Kelvin $\Rightarrow$ Clausius.

2. Supposons que Kelvin soit faux. Cela signifie qu'il existe un système monotherme (S) qui prélève à la source thermique unique une quantité de chaleur Q et qui produit un travail W . On a (principe d'équivalence) $W = Q$. On va connecter ce système à un système de Carnot (C) fonctionnant en cycle inverse, la source chaude étant la source thermique unique de (S). On règle (C) pour qu'il reçoive de (S) le travail $W_C = W$. Il prélève Q_{froid} à la source froide et restitue Q_{chaud} à la source chaude. Le bilan est donc le suivant

- échange de travail: nul;
- source froide: prélèvement de la quantité de chaleur Q_{froid} ;
- source chaude: elle reçoit la quantité de chaleur $Q_{\text{chaud}} - Q = Q_{\text{chaud}} - W = Q_{\text{froid}}$.

Le système (S+C) transfère la quantité de chaleur Q_{froid} depuis une source froide vers une source chaude sans qu'il n'y ait d'échange de travail. Donc Clausius est faux. Autrement dit: Clausius $\Rightarrow$ Kelvin.

3. On a donc démontré que les deux énoncés sont équivalents: Clausius $\Leftrightarrow$ Kelvin.

Annexe 3. Etablissement de l'échelle de température thermodynamique.

La fonction $r(t_{\text{chaud}}, t_{\text{froid}})$ étant le rendement limite d'un cycle atherme caractérisé par les paramètres énergétiques Q_{chaud} , Q_{froid} et W , le principe d'équivalence permet d'écrire

$$(1) \quad r(t_{\text{chaud}}, t_{\text{froid}}) = W / Q_{\text{chaud}} = (Q_{\text{chaud}} - Q_{\text{froid}}) / Q_{\text{chaud}} = 1 - Q_{\text{froid}} / Q_{\text{chaud}}$$

Elle suggère une loi de température basée sur les rapports de quantités de chaleur telle que

$$(2) \quad T_{\text{froid}} / T_{\text{chaud}} = Q_{\text{froid}} / Q_{\text{chaud}}$$

En réécrivant la relation (1) sous la forme équivalente

$$f(t_{\text{chaud}}, t_{\text{froid}}) = Q_{\text{chaud}} / Q_{\text{froid}} \quad \text{avec} \quad f(t_{\text{chaud}}, t_{\text{froid}}) = 1 - r(t_{\text{chaud}}, t_{\text{froid}})$$

Le rendement $r(t, t')$ qui n'a été d'abord défini que pour une chute de température avec $t > t'$. Eventuellement, si les deux températures sont égales, le travail produit est nul, ce qui donne $r(t, t) = 0$. Mais si on veut donner à la fonction f une forme symétrique sans préciser la source chaude ou la source froide, il faut respecter la relation $f(t', t) = 1 / f(t, t')$. Autrement dit, il faut élargir la définition de la fonction r avec:

$$t' < t \quad \Rightarrow \quad r(t', t) = 1 - 1/[1 - r(t, t')]$$

On peut maintenant former une fonction d'une seule variable $F(t) = f(t, t_0)$ une fois choisie une température arbitraire de référence t_0 , on forme la fonction $F(t) = f(t, t_0)$.

Pour chaque valeur t supérieure à t_0 , formons un cycle réversible fonctionnant entre la température chaude t et la température froide t_0 . Les paramètres énergétiques de ce cycle sont la chaleur prélevée à la source chaude Q , la chaleur cédée à la source froide Q_0 et le travail fourni W . Le théorème de Carnot donne $Q = Q_0 F(t)$ où on peut fixer la quantité Q_0 , en la prenant par exemple égale à l'unité.

Pour une valeur de t inférieure à t_0 , c'est t_0 la température chaude et t la froide. On a dans ce cas

$$Q_0 = Q f(t_0, t) = Q / f(t, t_0) = Q / F(t) \quad \Rightarrow \quad Q = Q_0 F(t)$$

On voit donc que pour toute température t , la chaleur Q échangée (prélevée ou cédée) à la source correspondante est donnée par la fonction

$$Q(t) = Q_0 F(t)$$

Pour appliquer l'idée de Thomson et faire du changement $T = F(t)$ une nouvelle échelle, il faut s'assurer que la fonction $F(t)$ est bien croissante. Cela paraît évident, mais ce n'est pas dit explicitement par l'énoncé de Carnot. Il convient donc de le vérifier par une petite démonstration. Elle consiste à coupler deux cycles de Carnot, l'un fonctionnant en cycle moteur entre les températures t et t_0 , l'autre en cycle inverse entre les températures t' et t_0 , avec $t > t'$. Dans les deux cas, l'échange avec la source froide t_0 est le même, soit la valeur fixe Q_0 fournie par le cycle moteur, prélevée par le cycle inverse. Il en résulte que la machine couplée fonctionnant a priori entre les trois sources est en réalité ditherme entre t et t' puisque l'échange avec la source à t_0 est nul pour un cycle. Cette machine échange donc $Q(t)$ avec la source chaude et $Q(t')$ avec la source froide, ce qui implique $Q(t) > Q(t')$.

Pour les températures inférieures à t_0 , on effectuera un raisonnement similaire en prenant t_0 comme source chaude commune. Pour deux températures encadrant t_0 , on prendra cette température comme source froide de l'un et source chaude de l'autre. Dans tous les cas, la méthode du couplage montre que la fonction $Q(t)$ est croissante dans le domaine complet des températures.

Il est donc démontré que la fonction $Q(t)$ est apte à représenter une échelle de température dont l'intérêt est d'être indépendante de tout agent caloporteur. Dans une telle échelle, les températures, proportionnelles aux quantités de chaleur, apparaissent elles-mêmes comme des quantités: on peut donc parler d'une température deux fois plus grande qu'une autre, etc.

Annexe 4. Coïncidence de l'échelle thermodynamique et de l'échelle des gaz parfaits.

Considérons un cycle de Carnot ABCDA direct s'appliquant à un agent calorporteur qui est un gaz parfait. L'échelle de température utilisée est celle des gaz parfaits T .
et examinons successivement les différents tronçons du cycle. Les échanges d'énergie sont toujours comptés positivement en précisant s'il s'agit d'une énergie (chaleur ou travail) fournie ou reçue par le système.

- AB tronçon isotherme de dilatation: $[p_1, v_1, T_1] \Rightarrow [p_2, v_2, T_2]$

$$T_2 = T_1 = T_{\text{chaud}}$$

Le système est en contact thermique avec la source chaude et en reçoit la quantité Q_{AB} . Il se dilate et fournit le travail W_{AB} .

La loi d'état des gaz parfaits entraîne que W_{AB} a l'expression suivante:

$$W_{AB} = R T_{\text{chaud}} \text{Log}(v_2/v_1)$$

Mais puisque l'énergie interne ne dépend que de la température (loi de Joule des gaz parfaits), le travail fourni est strictement compensé par la chaleur reçue. Donc

$$(1) \quad Q_{AB} = W_{AB} = R T_{\text{chaud}} \text{Log}(v_2/v_1)$$

- BC tronçon adiabatique de dilatation: $[p_2, v_2, T_2] \Rightarrow [p_3, v_3, T_3]$

Dans un cycle de Carnot, la dilatation adiabatique s'arrête lorsque la température du fluide s'est abaissée à celle de la source froide. On a donc

$$T_3 = T_{\text{froid}}$$

Nous savons que le long d'une adiabatique, pour un gaz parfait, le rapport des volumes est une fonction des températures extrêmes:

$$(2) \quad v_3/v_2 = \varphi(T_2, T_3) = \varphi(T_{\text{chaud}}, T_{\text{froid}})$$

- CD tronçon isotherme de contraction: $[p_3, v_3, T_3] \Rightarrow [p_4, v_4, T_4]$

$$T_4 = T_3 = T_{\text{froid}}$$

Le travail reçu par le fluide est

$$W_{CD} = R T_{\text{froid}} \text{Log}(v_3/v_4)$$

et, puisque l'énergie interne reste constante, la chaleur reçue de la source froide est

$$(3) \quad Q_{CD} = W_{CD} = R T_{\text{froid}} \text{Log}(v_3/v_4)$$

-DA tronçon adiabatique de contraction: $[p_4, v_4, T_4] \Rightarrow [p_1, v_1, T_1]$

On a $T_4 = T_{\text{froid}}$ et $T_1 = T_{\text{chaud}}$

La propriété des gaz parfaits le long d'une adiabatique donne

$$v_1/v_4 = \varphi(T_4, T_1) = \varphi(T_{\text{froid}}, T_{\text{chaud}})$$

qu'on peut inverser

$$(4) \quad v_4/v_1 = \varphi(T_4, T_1) = \varphi(T_{\text{chaud}}, T_{\text{froid}})$$

Les relations (2) et (4) donnent l'égalité

$$v_3/v_2 = v_4/v_1$$

d'où (5) $v_3/v_4 = v_2/v_1$

Les relations (1), (3) et (5) donnent

$$Q_{AB}/Q_{CD} = T_{\text{chaud}}/T_{\text{froid}}$$

Mais Q_{AB} et Q_{CD} sont respectivement les quantités de chaleur Q_{chaud} empruntée à la source chaude et Q_{froid} cédée à la source froide. On a donc prouvé la relation

$$(6) \quad Q_{\text{chaud}}/Q_{\text{froid}} = T_{\text{chaud}}/T_{\text{froid}}$$

La fonction universelle exprimant rendement du cycle de Carnot trouve alors une expression simple dans l'échelle de température des gaz parfaits

$$r(T_{\text{chaud}}, T_{\text{froid}}) = W / Q_{\text{chaud}} = (Q_{\text{chaud}} - Q_{\text{froid}}) / Q_{\text{chaud}} = (T_{\text{chaud}} - T_{\text{froid}}) / T_{\text{chaud}}$$

On constate que le rendement s'exprime par la même forme qu'il présente dans le cas de l'échelle thermodynamique.

Bibliographie.

*) (1848) **William Thomson** *On an absolute Thermometric Scale Founded on Carnot's Theory (...) and calculated from Regnault's Observations* Cambridge Philosophical Society (5 juin 1848).

reproduit dans *Mathematical and Physical Papers* by Sir William Thomson (1882 vol.1 p.100-106).

*) (1850) **Rudolf Clausius** *Ueber die bewegende Kraft der Wärme und die Gesetze welche sich daraus für die Wärmelehre selbst ableiten lassen* Annalen der Physik (1850 vol.79 p.368-397) (communication de mars 1850).

traduit en français par F. Folie 1868 *Sur la force motrice de la chaleur et les lois qui s'en déduisent* (...) (p.17-84 mémoire I).

*) (1851) **William Thomson** *On the dynamical theory of heat with numerical deduced from Mr. Joule(...) and M. Regnault (...)* Transactions of the Royal Society of Edinburgh (1850-1853 vol.20 p.261-268) (communication du 17 mars 1851).

traduit en français dans le *Journal de Mathématiques Pures et Appliquées* (1852 vol.12 p.209-241).

*) (1854) **Rudolf Clausius** *Über eine veränderte Form des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie* Annalen der Physik 1854 vol.93 p.481--506.

traduit en français par F. Folie 1868 *Sur une forme nouvelle du second théorème principal de la théorie mécanique de la chaleur* (p.131-160 mémoire IV).

*) **François Folie** *Théorie mécanique de la chaleur par R. Clausius* (Eugène Lacroix, Paris 1868).